

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Юрк Виктории Михайловны «Гидрохимическое осаждение высокофункциональных пленок селенида свинца селеномочевинной с использованием различных антиоксидантов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Актуальность темы

Метод гидрохимического осаждения является одним из основных способов получения тонких пленок селенида свинца, позволяющих уже на этапе синтеза получать образцы с высоким уровнем фотоответа. Однако, несмотря на большое количество публикаций по данной тематике, до сих пор остается целый ряд неизученных вопросов, решение которых позволит проводить целенаправленный синтез высокофункциональных материалов. В частности, остается неясной роль халькогенизатора в формировании фотопроводящих структур.

Халькогенизатор является одним из основных компонентов реакционной системы, являющийся прекурсором селенид-ионов в растворе, и непосредственно участвующий в химической реакции образования твердой фазы селенида. Из предлагаемых в настоящее время халькогенизаторов высокими фотоэлектрическими характеристиками обладают слои селенида свинца, полученные с использованием селеномочевинной. Однако серьезным ее недостатком является слабая устойчивость к окислению кислородом воздуха с образованием металлического селена. Наиболее перспективным способом решения данной проблемы является добавление в реакционную смесь антиоксидантов – веществ, способных за счет своих восстановительных свойств ингибировать процесс окисления. Таким образом, подбор наиболее эффективных антиоксидантов, установление физико-химических закономерностей и технологических условий гидрохимического осаждения пленок PbSe с их использованием с целью достижения высоких фотоэлектрических характеристик является **актуальной задачей**.

Об актуальности проводимых исследований также свидетельствует поддержка работы Министерством образования и науки на госзадание № 4.1270.2014/К "Разработка физико-химических основ и алгоритма коллоидно-химического синтеза пленок халькогенидов металлов для фотоники и сенсорной техники" (2014-2016 гг.).

Научная значимость работы

Автором диссертационной работы проведены комплексные исследования по получению фоточувствительных слоев селенида свинца. Впервые была подробно изучена устойчивость водных растворов селеномочевинной к окислению кислородом, и определены подходящие для ингибирования данного процесса антиоксиданты – сульфит натрия, аскорбиновая кислота, хлорид олова (II), и

восстановительная смесь сульфита натрия с аскорбиновой кислотой. Также были определены оптимальные условия использования каждого из указанных восстановителей, что может быть использовано при прогнозировании результатов гидрохимического осаждения селенидов металлов селенсодержащими соединениями.

Впервые были установлены особенности зарождения и роста твердой фазы селенида свинца в реакционной смеси, содержащей антиоксиданты селеномочевины различной природы. С использованием различных антиоксидантов методом гидрохимического осаждения были синтезированы тонкие пленки селенида свинца, отличающиеся кристаллической структурой и морфологией поверхности.

В работе также установлены оптимальные условия сенсibilизации пленок селенида свинца, гидрохимически осажденных в присутствии различных антиоксидантов. Подробно рассмотрена структура и состав термосенсibilизированных слоев, которые находятся в зависимости от используемого во время синтеза антиоксиданта. Показано влияние вводимых в раствор антиоксидантов на термическую и оптическую ширину запрещенной зоны, полупроводниковые и функциональные свойства отожженных пленок PbSe(I).

Практическая значимость работы

Диссертационная работа вносит существенный вклад в развитие гидрохимического способа синтеза селенидов металлов. Предложенный в работе подход к изучению устойчивости водных растворов селеномочевины и способов их стабилизации с добавлением восстановителей различной природы может быть использован при оптимизации условий осаждения селенидов металлов, обладающих высокими функциональными характеристиками. Практический интерес также представляют полученные по разработанным технологическим условиям синтеза высокочувствительные к ИК-излучению пленки селенида свинца, которые могут быть рекомендованы к использованию при изготовлении детекторов различного назначения.

Достоверность и обоснованность полученных результатов.

Автором глубоко проанализирован имеющийся в литературе материал, касающийся получения фоточувствительных пленок селенида свинца и существующих проблем достижения высоких воспроизводимых величин фотоответа, на основании чего была определена проблема и цель исследования. При проведении экспериментов были использованы современные методы исследования водных растворов, включающие спектрофотометрию, метод динамического рассеивания света для определения размеров частиц в растворе, методики кинетического исследования. Для установления структуры, морфологии поверхности, фазового и элементного анализа полученных в работе образцов применяли рентгеноструктурный анализ, электронную микроскопию,

энергодисперсионный анализ и атомно-силовую микроскопию. Наряду с анализом известных в литературе данных полученные в работе результаты и сформулированные выводы не вызывают сомнений в их достоверности.

Замечания и вопросы

1. В работе сделано предположение, что окисление селеномочевины в воде происходит через границу раздела раствор/воздух. Есть ли варианты ликвидировать этот маршрут поступления кислорода в раствор и, как следствие, снизить скорость окисления селеномочевины без применения антиоксидантов?
2. Что предлагается делать с осадком, получающемся в процессе осаждения пленок. Насколько экономичен способ гидрохимического осаждения с точки зрения расходования химреактивов?
3. Как удастся избавиться в рентгенограммах пленок PbSe от рефлексов подложки из ситалла?
4. В главе 5 в пленки PbSe вводится примесь йода и в дальнейшем все эксперименты по “фотовольтаике” пленок выполнены на них. В главах 3 и 4 изучается влияние различных антиоксидантов на природу и кинетику роста пленок PbSe без йода. Влияет ли добавка NH₄I в раствор реактора на представленные в главах 3 и 4 результаты.
5. Рисунок 4.5. Есть сомнения, что из представленных гистограмм распределения частиц по размерам можно выделить 5 или 7 максимумов предпочтительных размеров.
5. На рис. 1.1 (взяты из работы [28]) кривые приведены для градусов-Кельвинов, что некорректно.
6. Почему выбран в качестве подложки ситалл, который популярен в России, но не используется за рубежом. Будут ли принципиально меняться результаты, если подложка будет из другого материала?
7. В тексте имеются опечатки.

Общая оценка работы

Диссертация Юрк В.М. представляет собой законченное научное исследование, выполненное на современном научном уровне. Работа содержит экспериментальный материал, обладающий научной новизной и практической значимостью. Содержание рецензируемой работы соответствует специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Работа имеет достаточный объем, состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитируемых источников, который включает 308 наименований. Диссертация изложена на 184 страницах, содержит 13 таблиц, 34 рисунка.

В автореферате достаточно полно и точно представлены основные результаты и выводы диссертационной работы.

Основные результаты диссертационного исследования изложены в 14 научных публикациях, среди которых 3 статьи размещены в базах данных Scopus и

Web of Science, 1-го патента РФ на изобретение, докладывались на международных и всероссийских конференциях.

Заключение

По актуальности темы, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов и практической значимости диссертационная работа «Гидрохимическое осаждение высокофункциональных пленок селенида свинца селеномочевинной с использованием различных антиоксидантов» соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемых к кандидатским диссертациям. А ее автор, Юрк Виктория Михайловна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент
директор ИХТТ УрО РАН
доктор химических наук,



Кузнецов
Михаил Владимирович

Подпись Михаила Владимировича Кузнецова заверяю
Ученый секретарь института ИХТТ УрО РАН,
Доктор химических наук

Денисова Т.А.

12.09.2019

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
Российская Федерация, 620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91,
Телефон: + 7 (343) 362-33056, kuznetsov@ihim.uran.ru